

3. Малай Н.В. Ускорение процесса седиментации за счет нагрева поверхности гидрозольных частиц // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием. – Белгород: Изд-во БелГУ, 2004. – С. 96-98.

4. Везенцев А.И., Трубицын М.А., Романщак А.А. Сорбционно-активные породы Белгородской области // Горный журнал. – 2004. – № 1. – С. 51-52.

DISTRIBUTION OF SIZES OF CLAYS THE KIEV RETINUE OF THE BELGOROD AREA

E.V.Kormosh (Barannikova)¹⁾, A.I. Vesentsev¹⁾, E.A. Doroganov²⁾

¹⁾Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia
E-mail: kormoch@mail.ru, vesentsev@bsu.edu.ru

²⁾Belgorod State Tecnological University named after V.G. Shukhov, Kostyukova St., 46, Belgorod, 308012, Russia

Definition of distribution of sizes of disperse systems by means of their sedimentation is one of the most practical and widely applied methods of dispersion analysis. Mineral suspensions are unequigranular and consist from various on particle size which radiuses have any value in the certain interval. Integrated and differential distribution functions have been applied to the characteristic of unequigranular systems. Describing these functions integrated and differential curves have yielded a full pattern about mass and fractional composition of suspensions. The knowledge granulometric and fractional composition studied in clays will allow to evolve particles of the certain size which will be certain by objects of the further researches.

Key words: clay minerals, distribution of sizes, specific surface, Integrated and differential distribution functions.

УДК 546.881.5;540.49

О СВЯЗИ МЕЖДУ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫМИ СВОЙСТВАМИ МОНОАЗОЗАМЕЩЕННЫХ ПИРОКАТЕХИНА И АНАЛИТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИХ КОМПЛЕКСОВ С ОЛОВОМ (II)

Г.Е. Лунина

Белгородский государственный университет, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

Методом спектрофотометрии изучены условия образования и свойства комплексных соединений олова (II) с рядом моноазозамещенных пирокатехина. Установлена корреляционная взаимосвязь величины $pK'_{он}$ функциональных групп реагентов с pH_{50} – полуреакций комплексообразования, устойчивостью комплексов ($pK_{н}$) олова, позволяющая осуществлять количественный прогноз некоторых аналитических характеристик комплексов.

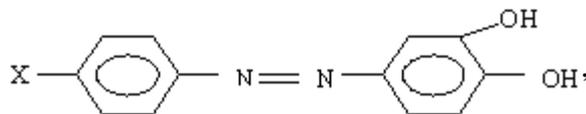
Ключевые слова: органические реагенты, корреляции, кислотно-основные свойства, комплексные соединения.

Введение

Целенаправленный поиск, выбор и применение новых органических реагентов возможны на основе корреляции между их физико-химическими свойствами и аналитическими характеристиками образуемых ими комплексов. Ранее в работах [1-3] подобные исследования были проведены с моноазосоединениями пирокатехина и образуемыми ими комплексами с некоторыми p и d элементами.

Цель настоящей статьи – установить количественные закономерности между кислотно-основными свойствами моноазозамещенных пирокатехина и аналитическими характеристиками их комплексов с оловом (II).

Общая структура реагентов:



где X = H, CH₃, Cl, COOH, SO₃H, NO₂.

Экспериментальная часть

Раствор моноазозамещенных пирокатехина концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М готовили растворением точной навески вещества в спиртово-водном растворе, содержащем 20% (объемных) этанола.

Стандартный раствор соли олова ($5 \cdot 10^{-3}$ М) готовили растворением SnCl₂·2H₂O (х.ч.) в 0,1 М растворе HCl непосредственно перед использованием. Рабочие растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходного раствора.

Для создания необходимого значения pH использовали растворы HCl, H₂SO₄ и ацетатный буфер, pH растворов контролировали на приборе pH-340 со стеклянным электродом. Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометрах СФ-14 и СФ-26.

Основные спектрофотометрические характеристики комплексов олова (II)

Олово (II) образует с исследуемыми реагентами соединения, хорошо растворимые в воде при комнатной температуре, окраска которых развивается за 30-40 с. Комплексы устойчивы в течение 2,5-3 ч (с реагентами 1 и 2 при стоянии постепенно выпадает осадок).

По спектрам поглощения реагентов и комплексов оценивали контрастность реакций ($\Delta\lambda$), $\lambda_{\text{макс}}$ реагентов и комплексов.

Методами изомолярной серии, «насыщения», Гарвея-Меннинга [4] установлено соотношение компонентов в комплексах [Sn]:[H₂R]=1:2.

Комплексообразование идет с вытеснением двух протонов (n = 2) по одному из каждой ФАГ реагента (рис. 1).

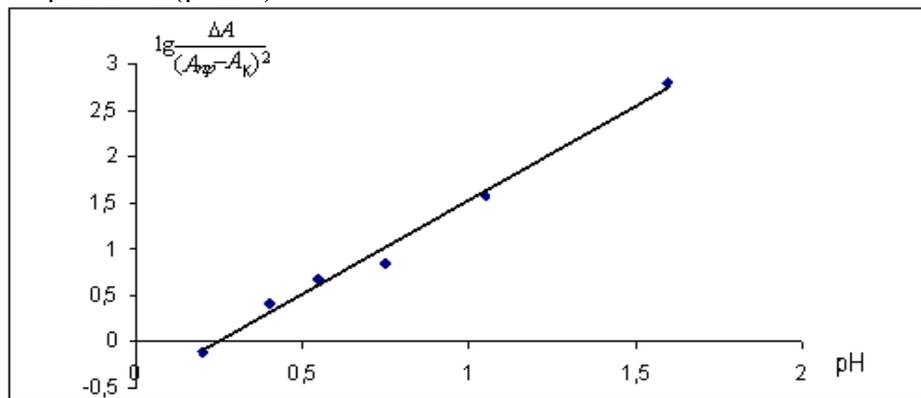


Рис. 1. Определение числа вытесняемых протонов из реагента 5
 $[Sn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}$, $[H_2R] = 4 \cdot 10^{-5}$
 $\lambda = 500$ нм, $l = 1$ см, раствор сравнения – вода

Истинные молярные коэффициенты поглощения комплексов (ϵ_{MR}), константы равновесия реакций ($\lg K_p$) рассчитаны по методу Комаря [4], константы устойчивости комплексов (pK_n) – по формуле [5]:

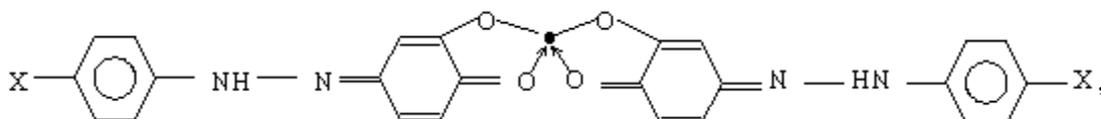
$$pK_n = pK'_{OH} + pK''_{OH} + \lg K_p,$$

где pK'_{OH} и pK''_{OH} – константы ионизации первой и второй гидроксильных групп.

Результаты и их обсуждение

Введение в молекулу реагента различных заместителей в п-положение по отношению к ФАГ оказывает существенное влияние на кислотно-основные свойства реагентов и аналитические характеристики образуемых ими комплексов с оловом (II). Усиление кислотных свойств реагентов приводит к сдвигу реакции комплексообразования в более кислую область и уменьшению устойчивости комплексов.

Учитывая молярное соотношение компонентов в образующихся комплексах $[Sn]:[H_2R]=1:2$, число вытесняемых протонов ($n = 2$) и хинонгидразонную форму реагентов в заданных условиях, вероятную структуру комплекса можно представить таким образом:



где $\bullet - Sn^{4+}$.

Полученные спектрофотометрические и аналитические характеристики представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Основные спектрофотометрические характеристики комплексов олова (II) с моноазозамещенными пирокатехинами (соотношение $[Sn^{2+}]:[H_2R] = 1:2$; $n = 2$)

№ реагента	Заместители X	Интервал $pH_{\text{опт}}$	λ_{max} , нм		$\Delta \lambda$, нм	$\epsilon_{\text{MR}} \cdot 10^{-4}$
			MR	HR		
I	CH ₃	2,15-2,6	510	405	105	1,27
II	H	1,85-2,8	500	370	130	0,78
III	Cl	1,8-2,6	520	385	135	0,565
IV	COOH	1,7-2,5	500	380	120	1,02
V	SO ₃ H	0,9-2,0	500	385	115	0,82
VI	NO ₂	1,2-2,2	500	370	130	0,74

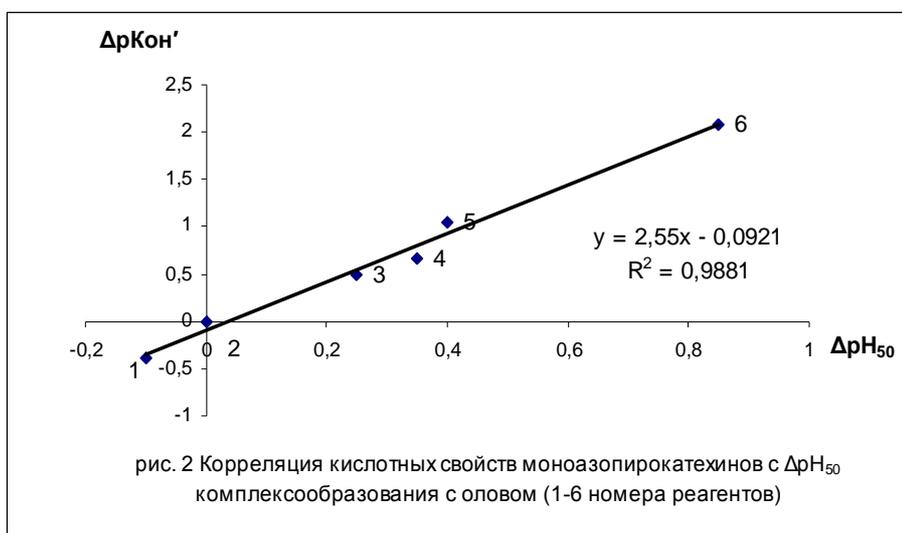
Таблица 2

Физико-химические характеристики моноазозамещенных пирокатехинов и их комплексных соединений с оловом (II)

№ реагента	Заместители X	pK'_{OH}	pK''_{OH}	$\Delta pK'_{\text{OH}}$	pH_{50}	ΔpH_{50}	$\lg K_p$	pK_H
I	CH ₃	9,17	13,04	-0,39	1,4	-0,1	13,24	35,37
II	H	8,78	12,97	0	1,3	0	12,84	34,59
III	Cl	8,28	13,14	0,5	1,05	0,25	11,08	32,5
IV	COOH	8,11	13,32	0,67	0,95	0,35	10,04	31,47
V	SO ₃ H	7,73	12,93	1,05	0,9	0,4	9,82	30,48
VI	NO ₂	6,7	13,25	2,08	0,45	0,85	8,27	28,32

Сопоставление параметров $\Delta pK'_{\text{OH}}$ и ΔpH_{50} позволяет установить четкую линейную корреляцию (рис. 2).

Параметр $\Delta pK'_{\text{OH}}$ – разность между pK'_{OH} ионизации гидроксигруппы (для группы OH, ионизирующей первой) для незамещенного реагента (H_2R) и аналогичной величиной для замещенного реагента, имеющего заместитель «X» в пара-положении к ФАГ реагента. Параметр ΔpH_{50} – разность между pH_{50} полуреакции для незамещенного реагента и pH_{50} замещенного аналога.



Уравнение корреляции для указанной взаимосвязи имеет вид:

$$y = 2,55x - 0,09 \quad (1); \quad R^2 = 0,991,$$

где $y = \Delta pK'_{он}$; $x = \Delta pH_{50}$.

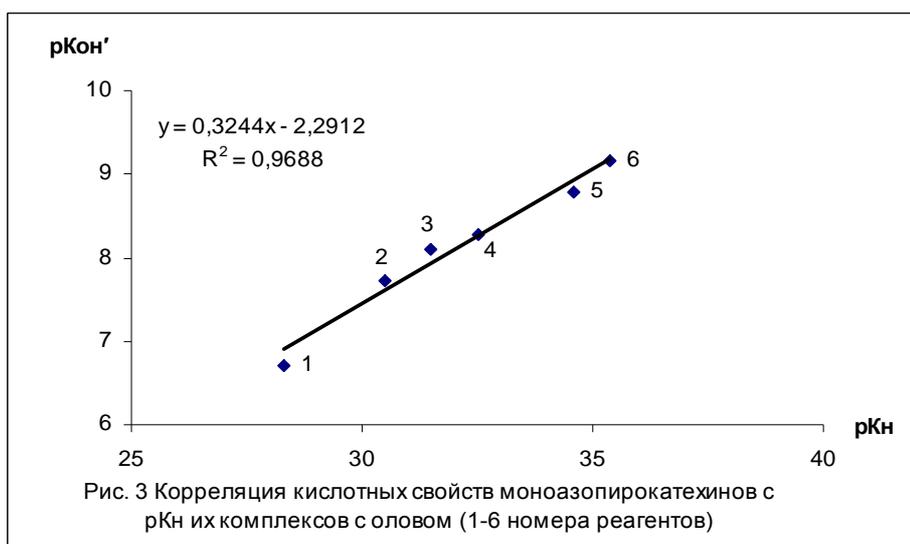
Из уравнения (1) следует:

$$\Delta pH_{50} = (\Delta pK'_{он} + 0,09) / 2,55; \quad \Delta pH_{50,зам} = pH_{50,незам} - \Delta pH_{50}$$

Сопоставление характеристик $pK'_{он}$ – pK_n реагентов и комплексов (см. табл. 2) указывает на линейную корреляцию между ними (рис. 3) и описывается уравнением (2):

$$y = 0,82x - 2,29 \quad (II); \quad (R^2 = 0,98),$$

где $y = pK'_{он}$; $x = pK_n$; $pK_n = (pK'_{он} + 2,29) / 0,82$.



Полученные корреляционные зависимости позволяют априори прогнозировать некоторые аналитические свойства комплексных соединений олова (II) с этим классом реагентов, проверить правильность экспериментальных данных.

Установленные нами корреляции в ряду моноазозамещенных пирокатехина и их комплексов с оловом (II) подтверждают общую закономерность, выявленную с другими классами органических реагентов, и могут служить теоретической и практической основой направленного синтеза органических реагентов с целью применения их в аналитической практике.

Список литературы

1. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов / Н.Н. Басаргин, В.А. Голосницкая, Ю.Г. Розовский и др. – М.: Наука, 1980. – С. 180.
2. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов / Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский, Г.Е. Лунина и др. – М.: Наука, 1986. – С. 200.
3. Басаргин Н.Н., Лунина Г.Е. // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т. 33, № 8. – С. 2030.
4. Булатов М.И., Калинин Р.П. // Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – С. 250.
5. Yrving H., Rossotti H. // Acta Chem. Scand. – 1956. – V. 10. – P. 72.

ABOUT INTERRELATION BETWEEN THE ACID-BASIC PROPERTIES OF MONOAZOSUBSTITUTED PYROCATECHIN DERIVATIVES AND ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF THEIR COMPLEXES WITH TIN (II)

G.E. Lunina

Belgorod State University, Pobedy St., 85, Belgorod, 308015, Russia

Conditions of formation and property of tin complex compounds with number of monoazosubstituted pyrocatechin derivatives is investigated by the spectrophotometry. Correlation of pK_{OH}^{value} from functional groups of reagents with pH_{50} of complex formation reaction as well as with stability of complexes (pK_{H}^{value}). This correlation allows to perform the quantitative forecast of some analytical characteristics of the complexes.

Key words: organic reagents, correlations, the acid-basic properties, complex connections.

УДК 541.127.2

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ, РЕАГЕНТОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИИ, ХРОМАТОГРАФИИ, ПОЖАРОТУШЕНИЯ И ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИИ

В.А. Перистый

Белгородский государственный университет, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
E-mail: vesentsev@bsu.edu.ru

Разработана химическая технология производства: полупродуктов для синтеза лекарственных веществ (пиридин-3-сульфокислота, диэтилсульфат); реагентов для металлургии (олефинсульфонаты C_8 - C_{10} , высокочистый лаурилсульфат натрия); реагентов для хроматографии (индивидуальные низкомолекулярные алкансульфонаты и высокомолекулярные сложные эфиры); пожаротушающих препаратов (олефинсульфонаты C_{10} - C_{12}); препаратов для стоматологии (полиакриловая кислота, м-крезолформальдегидная смола). Производство названных реагентов освоено на опытно-производственных установках технопарка БелГУ.

Ключевые слова: пиридин-3-сульфокислота, лаурилсульфат, диэтилсульфат, олефинсульфонаты, алкансульфонаты, сложные эфиры, полиакриловая кислота, м-крезолформальдегидная смола, сульфирование, полимеризация, поликонденсация.